

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072484

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

C03C 17/22
G02B 1/10
G02B 5/26
// F21V 9/04

(21)Application number : 11-069398

(22)Date of filing : 16.03.1999

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(72)Inventor : KUNO HIROKO
TAKEDA HIROMITSU
ADACHI KENJI

(30)Priority

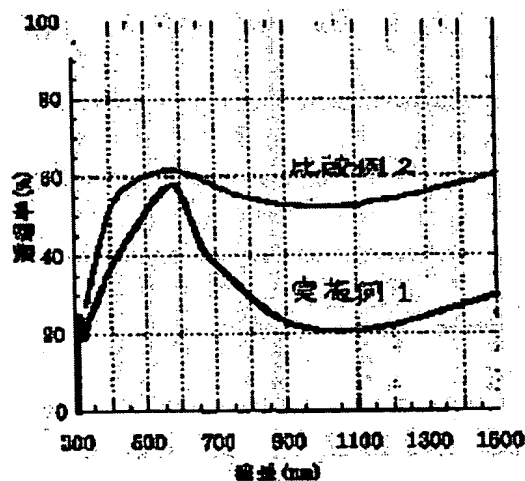
Priority number : 10064916 Priority date : 16.03.1998 Priority country : JP

(54) SHIELDING MATERIAL AGAINST HEAT RAY, AND COATING LIQUID AND HEAT RAY SHIELDING FILM USING THAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a shielding material against heat rays having high transmittance and low reflectance for light in a visible ray region and having low transmittance and high reflectance for light in a near infrared region, to provide a base body, and to provide a film in which the conductivity of the film can be controlled to about $>106 \Omega/\text{unit sq.}$, and to provide a coating liquid to form the film by easy coating method.

SOLUTION: This shielding material against heat rays contains fine particles of borides of metals selected from La, Pr, Nd, Ce, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo and W and having $\leq 100 \text{ nm}$ average particle size. A coating liquid for a heat ray shielding film has dispersion of the heat ray shielding material, and contains one or more of ruthenium oxide fine particles or iridium oxide fine particles having $\leq 100 \text{ nm}$ average particle size. Then the heat ray shielding film is obtd. by applying and heating the coating liquid above described on a base body.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Pat nt number]

3262098

[Dat of registration]

21.12.2001

[Numb r of appeal against examiner's decision
of r j ction]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開2000-72484(P2000-72484A)
 (43)【公開日】平成12年3月7日(2000. 3. 7)
 (54)【発明の名称】熱線遮蔽材料とこれを用いた塗布液、熱線遮蔽膜
 (51)【国際特許分類第7版】

C03C 17/22
 G02B 1/10
 5/26
 // F21V 9/04

【FI】

C03C 17/22
 G02B 5/26
 F21V 9/04
 G02B 1/10 Z

【審査請求】有
 【請求項の数】10
 【出願形態】OL
 【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平11-69398
 (22)【出願日】平成11年3月16日(1999. 3. 16)
 (31)【優先権主張番号】特願平10-64916
 (32)【優先日】平成10年3月16日(1998. 3. 16)
 (33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】
 【識別番号】000183303
 【氏名又は名称】住友金属鉱山株式会社
 【住所又は居所】東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)【発明者】
 【氏名】久野 裕子
 【住所又は居所】千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内

(72)【発明者】
 【氏名】武田 広充
 【住所又は居所】千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内
 (72)【発明者】
 【氏名】足立 健治
 【住所又は居所】千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内

(57)【要約】

【課題】可視光領域の光の透過率が高くて反射率が低く、近赤外領域の光の透過率が低くて反射率が高い熱線遮蔽材料、器材、膜の導電性が概ね $10^6 \Omega/\square$ 以上に制御可能な膜と、それを簡便な塗布法で成膜できる塗布液を提供する。

【解決手段】La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、および、Wの群から選択される1種または2種以上の金属の平均粒径100nm以下のホウ化物微粒子を含有した熱線遮蔽材料、器材。また、これを分散した熱線遮蔽膜用塗布液。更に、平均粒径100nm以下の酸化ルテニウム微粒子が酸化イリジウム微粒子のうちの1種以上とを含有した熱線遮蔽膜用塗布液。また、上記いずれかの塗布液を基材に塗布後加熱して得た熱線遮蔽膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、および、Wの群から選択される1種または2種以上の金属の平均粒径100nm以下のホウ化物微粒子を含有する熱線遮蔽材料。

【請求項2】 La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、および、Wの群から選択される1種または2種以上の金属の平均粒径100nm以下のホウ化物微粒子と、平均粒径100nm以下の酸化ルテニウム微粒子、および、平均粒径100nm以下の酸化イリジウム微粒子のうちの1種以上とを含有する熱線遮蔽材料。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の熱線遮蔽材料を含有する熱線遮蔽器材。

【請求項4】 請求項1または請求項2に記載の熱線遮蔽材料が樹脂バインダー中に分散された熱線遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項5】 請求項1または請求項2に記載の熱線遮蔽材料と、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくは、アルミニウムの金属アルコキシド、または、金属アルコキシドの部分加水分解重合物のうちの1種以上とが樹脂バインダー中に分散された熱線遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項6】 請求項1または請求項2に記載の熱線遮蔽材料を含有する熱線遮蔽膜。

【請求項7】 請求項1または請求項2に記載の熱線遮蔽材料を含有する熱線遮蔽膜の上に更に、珪素、ジルコニウム、チタン、および、アルミニウムの金属酸化物のうちの1種以上を含有する酸化物膜が形成された多層熱線遮蔽膜。

【請求項8】 請求項6または請求項7に記載の熱線遮蔽膜の上に更に、樹脂膜が形成された多層熱線遮蔽膜。

【請求項9】 透過率が、波長400～700nmに極大値を、波長700～1800nmに極小値をもち、かつ、透過率の極大値と極小値との差が百分率で15ポイント以上である請求項6～請求項8のいずれかに記載の熱線遮蔽膜。

【請求項10】 表面抵抗値が $10^6 \Omega/\square$ 以上である請求項6～請求項9のいずれかに記載の熱線遮蔽膜。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、車両、ビル、事務所、一般住宅などの窓、電話ボックス、ショーウィンドー、照明用ランプ、透明ケースなど、ガラス、プラスチックその他の各種熱線遮蔽機能を必要とする透明もしくは半透明基材に用いる熱線遮蔽材料、これを用いた器材、塗布液、熱線遮蔽膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、太陽光や電球などの外部光源から熱成分を除去・減少する方法として、ガラス表面に可視・赤外域の波長を反射する材料を利用して熱線反射ガラスとすることが行なわれていた。そして、熱線反射のための材料には、 FeO_x 、 CoO_x 、 CrO_x 、 TiO_x 等の金属酸化物や、 Ag 、 Au 、 Cu 、 Ni 、 Al などの自由電子を多量にもつ金属材料が選択されてきた。

【0003】しかし、これらの材料では熱効果に大きく寄与する近赤外線以外に、可視光領域の光も同時に反射もしくは吸収する性質があり、可視光透過率が低下してしまう欠点があった。建材、乗り物、電話ボックスなどに用いられる透明基材では、可視光領域の高い透過率が必要とされ、これらの材料を利用する場合は可視光透過率を高くするため膜厚を非常に薄くしなければならず、従ってスプレー焼き付けやCVD法、或いはスパッタ法や真空蒸着法などの物理成膜法を用いて10nmレベルの極めて薄い薄膜に成膜して用いられることが通常行なわれてきた。

【0004】これらの成膜方法は大がかりな装置や真空設備を必要とし、生産性、大面積化に問題があり、また、膜の製造コストが高かった。

【0005】また、これらの膜は膜厚を薄くして透過率を高くしようすると熱線遮蔽特性が低下し、逆に膜厚を厚くして熱線遮蔽特性を高くすると膜が暗くなってしまう。さらに、これらの材料熱線遮蔽特性を高くしようすると可視光領域の反射率も同時に高くなってしまう傾向があり、鏡のようなガラガラした外観を与えて美観を損ねてしまった。

【0006】さらに、これらの材料では膜の導電性が高くなるものが多い。膜の導電性が高いと携帯電話やTV、ラジオなどの電波を反射して受信不能になったり、周辺地域に電波障害を引き起こすなどの欠点があった。

【0007】上記従来の欠点を改善するためには、膜の物理特性として、可視光領域の光の反射率が低く、近赤外領域の光の反射率が高く、かつ、膜の導電性が概ね $10^6 \Omega/\square$ 以上に制御可能な膜を形成する必要がある。しかしながら従来このような膜、或いはこのような膜を形成する材料は知られていなかった。

【0008】可視光透過率が高く、かつ熱線遮蔽機能をもつ材料としては、アンチモン含有酸化錫(ATO)や、錫含有酸化インジウム(ITO)が知られている。これらの材料は可視光反射率が比較的 low、ガラガラした外観を与えることはないが、プラズマ波長が近赤外域の比較的長波長側にあり、可視光に近い近赤外域におけるこれらの膜の反射・吸収効果は十分でなかった。また、物理成膜法でこれらの膜を形成した場合には、膜の導電性が上がって電波を反射してしまう欠点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、可視光領域の光の透過率が高く反射率が低く、近赤外領域の光の透過率が低く反射率が高い熱線遮蔽材料、これを用いた器材、及び、上記特性で更に導電性が概ね $10^6 \Omega/\square$ 以上に制御可能な膜を低コストの物理成膜法を用いずに簡便な塗布法で成膜できる塗布液と、これを用いた熱線遮蔽膜とを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは、材料そのものの特性として自由電子を多量に保有するホウ化物に着目し、種々検討の結果、これを超微粒子化し、かつ高度に分散した器材や膜を作製することにより、可視光領域に透過率の極大をもつとともに、可視光領域に近い近赤外域に強いプラズマ反射を発現して透過率の極小をもつようになるという現象を見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明の熱線遮蔽材料は、La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、および、Wの群から選択される1種または2種以上の金属の平均粒径100nm以下のホウ化物微粒子を含有することを特徴とする。

【0012】また、本発明の他の熱線遮蔽材料は、La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、および、Wの群から選択される1種または2種以上の金属の平均粒径100nm以下のホウ化物微粒子と、平均粒径100nm以下の酸化ルテニウム微粒子、および、平均粒径100nm以下の酸化イリジウム微粒子のうちの1種以上とを含有することを特徴とする。

【0013】また、本発明の熱線遮蔽器材は、上記いずれかの構成の熱線遮蔽材料を含有することを特徴とする。

【0014】また、本発明の熱線遮蔽膜形成用塗布液は、上記いずれかの構成の熱線遮蔽材料が樹脂バインダー中に分散されたことを特徴とする。

【0015】また、本発明の他の熱線遮蔽膜形成用塗布液は、上記いずれかの構成の熱線遮蔽材料と、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくは、アルミニウムの金属アルコキシド、または、金属アルコキシドの部分加水分解重合物のうちの1種以上とが樹脂バインダー中に分散されたことを特徴とする。

【0016】また、本発明の熱線遮蔽膜は、上記いずれかの構成の熱線遮蔽材料を含有することを特徴とする。

【0017】また、本発明の多層熱線遮蔽膜は、上記構成の熱線遮蔽膜の上に更に、珪素、ジルコニウム、チタン、および、アルミニウムの金属酸化物のうちの1種以上を含有する酸化物膜が形成されたことを特徴とする。

【0018】また、これらの上に更に、樹脂膜を形成してもよい。

【0019】上記本発明によれば、透過率が、波長400～700nmに極大値を、波長700～1800nmに極小値をもち、かつ、透過率の極大値と極小値との差が百分率で15ポイント以上である熱線遮蔽膜が実現でき、また、表面抵抗値が $10^6 \Omega/\square$ 以上である熱線遮蔽膜が実現できる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるホウ化物微粒子としては、ホウ化ランタン(LaB_6)、ホウ化プラセオジウム(PrB_6)、ホウ化ネオジウム(NdB_6)、ホウ化セリウム(CeB_6)、ホウ化イットリウム(YB_6)、ホウ化チタン(TiB_2)、ホウ化ジルコニウム(ZrB_2)、ホウ化ハフニウム(HfB_2)、ホウ化バナジウム(VB_2)、ホウ化タンタル(TaB_2)、ホウ化クロム(CrB 、 CrB_2)、ホウ化モリブデン(MoB_2 、 Mo_2B_5 、 MoB)、ホウ化タングステン(W_2B_5)などの微粒子がその代表的なものとして挙げられる。

【0021】また本発明に使用されるホウ化物微粒子は、その表面が酸化していないことが好ましいが、通常得られる物は僅かに酸化していることが多く、また微粒子の分散工程で表面の酸化が起こることはある程度避けられない。しかしその場合でも熱線遮蔽効果を発現する有効性に変わりはない。

【0022】ホウ化物微粒子は結晶としての完全性が高いほど大きい熱線遮蔽効果が得られるが、結晶性が低くX線回折で極めてブロードな回折ピークを生じるようなものであっても、微粒子内部の基本的な結合が金属とホウ素の結合から成り立っているものであるならば熱線遮蔽効果を発現する。

【0023】本発明に使用される酸化ルテニウム及び酸化イリジウムの微粒子には、二酸化ルテニウム(RuO_2)、ルテニウム酸鉛($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$)、ルテニウム酸ビスマス($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)、二酸化イリジウム(IrO_2)、イリジウム酸ビスマス($\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$)、イリジウム酸鉛($\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$)などの微粒子がその代表的な例として挙げられる。これらの微粒子は酸化物として安定であり、また多量の自由電子を保有しており、極めて有効な熱線遮蔽機能をもっている。

【0024】上記ホウ化物微粒子、酸化ルテニウム微粒子、酸化イリジウム微粒子は、灰黒色、茶黒色、緑黒色などに着色した粉末であるが、粒径が可視光波長に比べて十分小さく薄膜中や透明器材中に分散した状態においては、膜や器材に可視光透過性が生じる。しかし赤外光遮蔽能は十分強く保持できる。

【0025】この理由は詳細には理解されていないが、これら微粒子中の自由電子は量が多く、微粒子内部及び表面の自由電子プラズモンによるプラズマ周波数がちょうど、可視～近赤外の付近にあるために、この波長領域の熱線が選択的に反射・吸収されるからだと考えられる。

【0026】実験によれば、これら微粒子を十分細かくかつ均一に分散した膜では、透過率が波長400～700nmに極大値をもち、かつ、波長700～1800nmに極小値をもち、さらにこれらの透過率の極大値と極小値との差が百分率で15ポイント以上であることが観察される。可視光波長が3

80～780nmであり、視感度が550nm付近をピークとする釣鐘型であることを考慮すると、このような膜では可視光を有効に透過しそれ以外の熱線を有効に反射・吸収することが理解できる。

【0027】本発明において、塗布液中のホウ化物微粒子、酸化ルテニウム微粒子、酸化イリジウム微粒子の平均粒径は、100nm以下が良い。粒子径が100nmよりも大きくなると、上に述べたような特有の透過率プロファイル、すなわち透過率が波長400～700nmに極大値をもち、かつ、波長700～1800nmに極小値をもち、かつ、極大値と極小値との差が百分率で15ポイント以上であるようなプロファイルが得られず、単調に透過率の減少した灰色っぽい膜になってしまう。また、粒子径が100nmよりも大きい場合には、分散液中の微粒子同士の凝集傾向が強くなり、微粒子の沈降原因となってしまう。さらに100nm以上の微粒子もしくはそれらの凝集した粗大粒子は、光散乱源となって膜に曇り(ヘイズ)を生じたり、可視光透過率が減少する原因となるので好ましくない。従って上記無機微粒子の平均粒径は100nm以下とする必要がある。なお、通常、経済的に入手可能な最低の粒径は2nm程度の微粒子であるが、下限をこれに限定するものではない。

【0028】塗布液中の微粒子の分散媒は特に限定されるものではなく、塗布条件や塗布環境、塗布液中のアルコキシド、樹脂バインダーなどに合わせて選択可能である。例えば、水や、アルコール、エーテル、エステル、ケトンなどの有機溶媒の各種が使用可能であり、また、必要に応じて酸やアルカリを添加してpHを調整しても良い。更に塗布液中微粒子の分散安定性を一層向上させるために、各種の界面活性剤、カップリング剤などを添加することも可能である。そのときのそれぞれの添加量は、無機微粒子に対して30重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0029】この塗布液を用いて膜を形成したときの膜の導電性は、微粒子の接触箇所を経由した導電パスに沿って行われるため、例えば界面活性剤やカップリング剤の量を加減することで導電パスを部分的に切断することができ、膜の導電性を $10^6 \Omega/\square$ 以上の表面抵抗値へ低下させることは容易である。

【0030】また珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムの金属アルコキシド、もしくはこれら金属アルコキシドの部分加水分解重合物、または合成樹脂バインダーの含有量を加減することによっても導電性を制御できる。

【0031】上記微粒子の分散方法は、微粒子が均一に溶液中に分散する方法であれば任意に選択できる。例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミルを用いる、超音波分散する、などの方法を挙げることができる。

【0032】本発明の熱線遮蔽材料は、板状、シート状、フィルム状のプラスチック樹脂やガラスなど、また合わせガラスの中間膜などの透明器材を製造する際の添加剤としても用いることができる。器材製造の際には、ホウ化物微粒子の多くが500～700℃で酸化、もしくは分解することに注意を要する。

【0033】本発明の熱線遮蔽膜は、基材上に上記微粒子が高密度に堆積し膜を形成するものであり、塗布液中に含まれる珪素、ジルコニウム、チタン、もしくは、アルミニウムの金属アルコキシド、またはこれら金属の部分加水分解重合物、または樹脂バインダーは、塗布、硬化後、微粒子の基材への結着性を向上させ、更に膜の硬度を向上させる効果がある。また、このようにして得られた膜上に、更に珪素、ジルコニウム、チタン、もしくは、アルミニウムなどの金属アルコキシドまたはこれら金属アルコキシドの加水分解重合物、または樹脂を含有する被膜を第2層として被着することで、微粒子を主成分とする膜の基材への結着力や、膜の硬度や耐候性を一層向上させる。

【0034】塗布液中に珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムの金属アルコキシド、もしくはこれら金属の加水分解重合物、または樹脂バインダーを含まない場合、この塗布液を基材に塗布後に得られる膜は、基材上に上記微粒子のみが堆積した膜構造になる。このままでも熱線遮蔽効果を示すが、この膜に上記と同様に更に珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムの金属アルコキシド、もしくはこれら金属の加水分解重合物、または樹脂バインダーを含む塗布液を塗布して被膜を形成して多層膜としてもよい。このようにすることにより、塗布液成分が第1層の微粒子の堆積した間隙を埋めて成膜されるため、膜のヘイズが低減し可視光透過率が向上し、また微粒子の基材への結着性が向上する。

【0035】上記微粒子を主成分とする膜を、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムの金属アルコキシド、もしくはこれら金属の加水分解重合物からなる被膜で結着する方法としては、スパッタ法や蒸着法も可能であるが、成膜工程の容易さやコストが低いなどの利点から、塗布法が有効である。塗布液は、水やアルコール中に珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムの金属アルコキシド、もしくはこれら金属の加水分解重合物を1種もしくは2種以上含むものであり、その含有量は、加熱後に得られる酸化物換算で全溶液中の40重量%以下が好ましい。また必要に応じて酸

やアルカリを添加してpHを調整することも可能である。このような液を上記微粒子を主成分とする膜上に更に第2層として塗布し加熱することで、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムなどの酸化物被膜を容易に作製することが可能である。

【0036】本発明の塗布液、及び、本発明で用いる被膜形成用の塗布液の塗布方法は特に限定されない。例えば、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、ロールコート法、流し塗りなど、処理液を平坦かつ薄く均一に塗布できる方法であればよい。

【0037】上記金属アルコキシド及びその加水分解重合物を含む塗布液の塗布後の基材加熱温度は、100℃未満では塗膜中に含まれるアルコキシドまたはその加水分解重合物の重合反応が未完結で残る場合が多く、また水や有機溶媒が膜中に残留して加熱後の膜の可視光透過率の低減の原因となるので、100℃以上が好ましく、更に好ましくは塗布液中の溶媒の沸点以上で加熱を実施する。

【0038】樹脂バインダーを使用した場合は、それぞれの硬化方法に従って硬化させれば良い。例えば、紫外線硬化樹脂であれば紫外線を適宜照射すれば良く、また常温硬化樹脂であれば塗布後そのまま放置しておけば良い。このため、既存の窓ガラスなどへの現場での塗布が可能である。

【0039】本発明の塗布液に使用するバインダー成分として、或いはオーバーコート用の塗布液として、オルガノシラザン溶液を用いても良い。オルガノシラザン溶液は、側鎖基の修正や酸化触媒の添加で重合硬化温度が100℃以下のものも市販されており、これらを用いると成膜温度をかなり低くさせることもできる。

【0040】常温硬化性バインダーとして、市販のシリケート系のものを用いることも可能である。硬化後はSiO₂の無機膜を形成し、耐候性や膜強度においては樹脂膜より優れる。

【0041】本発明の材料、膜では上記超微粒子が分散しているため、物理成膜法により製造された酸化物薄膜のように結晶が緻密に膜内を埋めた鏡面状表面をもつ膜に比べると、可視光領域での反射が少なく、ガラガラした外観を呈することが回避できる。その一方で、上記のように可視～近赤外域にプラズマ周波数をもつために、これに伴うプラズマ反射が近赤外域で大きくなる。これは非常に好ましい特性である。可視光領域の反射をさらに抑制したい場合は、本発明の微粒子分散膜の上に、SiO₂やMgFのような低屈折率の膜を成膜することにより、容易に視感反射率1%以下の多層膜を得ることができる。

【0042】本発明の塗布液には、透過率を向上させるために、さらにATOやITOやアルミニウム添加酸化亜鉛などの超微粒子を混合しても良い。これらの透明超微粒子は、添加量を増すと可視光に近い近赤外線領域での吸収が増加するため、可視光透過率の高い熱線遮蔽膜が得られる。また逆にATOやITOやアルミニウム添加酸化亜鉛などの超微粒子を分散した液に本発明の塗布液を添加すれば、膜に着色すると同時にその熱線遮蔽効果を補助することもできる。この場合、主体となるITOなどに対してほんの僅かの添加量で熱線遮蔽効果を補助でき、ITOの必要量の大幅な減少が可能で、液のコストを下げられる。

【0043】本発明の材料、器材、塗布液、膜には、熱線遮蔽機能とともに、人体に有害な紫外線の遮蔽機能をもたせるため、無機系の酸化チタンや酸化亜鉛、酸化セリウムなどの微粒子や、有機系のベンゾフェノンやベンゾトリアゾールなどの1種もしくは2種以上を添加してもよい。

【0044】本発明の塗布液は、焼成時の熱による塗布成分の分解或いは化学反応を利用して目的の熱線遮蔽膜を形成するものではないため、特性の安定した均一な膜厚の透過膜を形成することができる。

【0045】このように本発明によれば、上記無機微粒子の材料を適当に混合することで、熱線遮蔽効果を有する器材、膜の製造が可能であるが、これらの微粒子材料は無機材料であるので有機材料と比べて耐候性は非常に高く、例えば太陽光線(紫外線)の当たる部位に使用しても、色や諸機能の劣化はほとんど生じない。

【0046】

【実施例】以下本発明の実施例を比較例と共に説明する。

【0047】(実施例1) 平均粒径67nmのLaB₆微粒子8g、ジアセトンアルコール(DAA)80g、水及び分散剤適量を混合し、直径4mmのジルコニアボールを用いて100時間ボールミル混合して、LaB₆分散液100gを作製した。これをA液とする。平均重合度で4～5量体である多摩化学工業株式会社製エチルシリケート40を6g、エタノール31g、5%塩酸水溶液8g、水5gで調製したエチルシリケート溶液50gと、水800g、及びエタノール300gを良く混合・攪拌して、エチルシリケ-

ト混合液1150gを調製した。これをB液とする。

【0048】A液とB液を、 LaB_6 濃度が1.0%、 $\text{LaB}_6/\text{SiO}_2$ 比が4:1となるような割合で混合・攪拌し、塗布液を作製した。これをC液とする。このC液15gを145rpmで回転する $200 \times 200 \times 3\text{mm}$ のソーダライム板ガラス基板上にビーカから滴下し、そのまま3分間振り切った後、回転を止めた。これを 180°C の電気炉に入れて30分間加熱し目的とする膜を得た。

【0049】形成された膜の分光特性は日立製作所製の分光光度計を用いて測定した。 LaB_6 微粒子を用いた本実施例の膜の透過プロファイルを図1に示す。透過率の極大値が580nm、極小値が1055nm付近にあり、極大値と極小値の差が38ポイントと十分大きく、またJIS-R-3106に基づいて、膜正味の値として可視光透過率54.6%が得られた。

【0050】本実施例による膜の透過色は美しい深緑色であった。また可視光反射率は2.2%と低く、市販の熱線反射ガラスのような膜面のギラツキ感はまったく感じられなかった。

【0051】更にこの膜の表面抵抗値を、三菱化学(株)製の表面抵抗計を用いて測定したところ $3.2 \times 10^{11} \Omega/\square$ が得られ、膜抵抗値が十分高いために電波透過性には全く問題がないことが分かった。

【0052】(比較例1) 塗布法に比べて高コストの物理成膜法により作製された市販の熱線反射ブロンズガラスについて、 $340 \sim 1800\text{nm}$ の分光透過率を測定し、JIS-R-3106に従って可視光透過率を求めたところ、38.8%となった。また可視光反射率は34.2%と非常に高く、外観もギラギラしたミラー状の外観を呈していた。また膜面の表面抵抗値は $83 \Omega/\square$ と低く、電波透過性及び反射性に問題があった。

【0053】(実施例2) 実施例1で作製したC液を板ガラスの1層目としてスピンコートした後、そのまま3分間回転を続け、続いてB液を SiO_2 固形分換算で0.9%になるようにエタノールで希釈したシリケート液15gを板ガラス上にビーカから滴下してさらに回転を3分間続けた後、回転を止めた。このようにして塗布した2層膜のガラス基板を 180°C の電気炉に入れ、30分間加熱して目的とする2層膜を得た。

【0054】形成された膜の分光特性を実施例1と同様にして評価した。可視光透過率は56.2%と上昇した反面、可視光反射率は1.7%となって反射光がさらに抑えられた。さらに裏面に黒テープを貼って裏面からの反射を無くして測定すると可視光反射率は0.5%となり、無反射ガラスに近い外観になった。この膜の透過率の極大・極小値の位置は、実施例1での単層膜とほぼ同じであり、同様の熱線遮蔽効果をもつことは明らかである。

【0055】以下の実施例3～14及び比較例2～3において成膜された膜の可視光透過率と透過率の極大・極小値、及び表面抵抗値は、実施例1に述べたと同様な方法で評価し、実施例1、2の結果も含めてまとめて表1に示した。

【0056】(実施例3) 平均粒径67nmの LaB_6 微粒子8g、イソホロン80g、水及び分散剤適量を混合し、ジルコニアボールを用いて100時間ボールミル混合して、 LaB_6 イソホロン分散液100gを作製した。これをD液とする。バインダーとして、エポキシ樹脂50重量%をイソホロンに溶解して、エポキシ樹脂バインダー溶液を作製した。これをE液とする。D液とE液とエタノールを強力に混合・攪拌して、 LaB_6 とエポキシ樹脂の固形分が全体の1.4重量%、 LaB_6 とエポキシ樹脂の重量比が70:30となるようにして、塗布液を作製し、実施例1と同様にして塗布液を作製し、成膜・加熱して膜を得た。

【0057】(実施例4) バインダーとして、信越シリコーン製常温硬化型シリケート液X-40-9740をB液の代わりに用いて、実施例1と同様にして塗布液を作製し、成膜して膜を得た。ただし加熱はせずに、 25°C の室温内2日間放置で乾燥膜となったものを評価した。

【0058】(実施例5) バインダーとして、NEケムキャット(株)製低温硬化型ポリペルヒドロシラザン溶液をE液の代わりに用いて、実施例3に示した LaB_6 イソホロン分散液(D液)及びキシレンを混合・攪拌して、 LaB_6 濃度が1.0%、 $\text{LaB}_6/\text{SiO}_2$ 比が4:1となるようにして、これを塗布液とした。これを用いて実施例1と同様にして成膜し、 80°C の電気炉で加熱して膜を得た。

【0059】(実施例6) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径75nmの PrB_6 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0060】(実施例7) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径58nmの CeB_6 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0061】(実施例8) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径54nmの YB_6 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0062】(実施例9) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径84nmの TiB_2 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0063】(実施例10) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径63nmの TaB_2 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0064】(実施例11) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径59nmの MoB 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0065】(実施例12) A液調製において、 LaB_6 の代わりに平均粒径85nmの W_2B_5 微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして塗布液を調製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0066】(実施例13) 平均粒径30nmの酸化ルテニウム(RuO_2)微粒子15g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)23g、ジアセトンアルコール(DAA)57g、水及び分散剤適量を混合し、直径4mmのジルコニアボールを用いて100時間ボールミル混合して、 RuO_2 分散液100gを作製した。

この RuO_2 分散液に、 RuO_2 濃度が1%、 $\text{RuO}_2:\text{SiO}_2=4:1$ となるようにB液のシリケート液を混合・攪拌して RuO_2 分散シリケート液とした。これをF液とする。F液に、 $\text{RuO}_2:\text{LaB}_6=1.0:1.0$ の重量比になるようにA液を混合して十分攪拌し、塗布液を調製した。この塗布液を用いて、実施例1と全く同様にして成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0067】(実施例14) 平均粒径28nmの IrO_2 微粒子を用いた他は、実施例11と全く同様にして、 $\text{IrO}_2:\text{LaB}_6$ 混合分散シリケート塗布液を作製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。

【0068】以上の実施例1～14では全ての膜について、透過率の極大が波長400～700nmにあり、極小値が波長700～1800nmにあつて、かつ、極大値と極小値との差が百分率で15ポイント以上であることが観測され、これらの膜が熱線遮蔽膜として有用であることが明らかである。また実施例の全ての膜は可視光領域での反射率が8%以下であつてミラー状のギラツキが無く、さらに表面抵抗値が全ての膜で $8 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上であつて、電波透過性において問題のないことが確かめられた。

【0069】(比較例2) 平均粒径137nmの LaB_6 を用いた他は、実施例1と全く同様にして、 LaB_6 分散シリケート塗布液を作製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。しかしこの膜は微粒子径が大きすぎるために、曇りが大きくて(ヘイズ値28%)透明性に欠き、またやや緑みを帯びた灰色となり、さらに極大値と極小値の差が12%と小さく、熱線遮蔽膜として実用に供することは困難と判断された。

【0070】(比較例3) 平均粒径22nmのITO超微粒子を用いた他は、実施例1と全く同様にして、ITO分散シリケート塗布液を作製し、これを成膜・加熱して目的の膜を得た。しかしこの膜は透過率が、可視光域から1500nmの赤外域に至るまで90%以上であり、近赤外線を遮蔽するという目的にはこの濃度(1%)では使用できないことがわかった。

【0071】

【表1】

実施例	分散微粒子	バインダー	ナノポーラス膜	可視光透過率 (%)	透過率の極大波長 (nm)	透過率の極小波長 (nm)	極大値と極小値の差(°/°)	表面抵抗値 (Ω/\square)
1	LaB ₆	シリケート	無し	54.8	580	1055	38	3.2×10^{11}
2	LaB ₆	シリケート	シリケート	56.2	584	1060	34	9.5×10^{11}
3	LaB ₆	エポキシ樹脂	無し	48.1	575	1039	23	6.5×10^{11}
4	LaB ₆	常温硬化シリケート	無し	51.3	587	1104	32	1.4×10^{12}
5	LaB ₆	シリケート	無し	51.9	576	1033	42	2.2×10^{11}
6	PrB ₆	シリケート	無し	55.7	594	1108	26	6.4×10^{11}
7	CeB ₆	シリケート	無し	58.3	582	1046	38	4.7×10^{11}
8	YB ₆	シリケート	無し	53.6	593	1061	34	2.6×10^{11}
9	TiB ₂	シリケート	無し	63.4	493	986	29	2.5×10^{12}
10	TaB ₅	シリケート	無し	52.8	608	1104	24	2.5×10^{12}
11	MoB	シリケート	無し	49.6	456	978	28	8.4×10^{10}
12	W ₂ B ₅	シリケート	無し	58.2	591	1071	23	5.3×10^{11}
13	LaB ₆ +RuO ₂	シリケート	無し	64.3	583	1034	31	7.8×10^{11}
14	LaB ₆ +IrO ₂	シリケート	無し	62.5	589	1046	30	8.6×10^{11}
比較例1	—	—	無し	38.8	640	1000	8	83
比較例2	LaB ₆	シリケート	無し	61.7	572	1024	12	5.8×10^{11}
比較例3	ITO	シリケート	無し	93.6	-	-	-	8.3×10^6

【0072】

【発明の効果】以上の実施例に示されるように、本発明によれば、可視光領域の光の透過率が高く、反射率が低く、近赤外領域の光の透過率が低く、反射率が高い熱線遮蔽材料、これを用いた器材、及び、上記特性で更に導電性が概ね $10^6 \Omega/\square$ 以上に制御可能な膜を高コストの物理成膜法を用いずに簡便な塗布法で成膜できる塗布液と、これを用いた熱線遮蔽膜とが提供できた。本発明の膜は、従来膜に比べて表面のギラツキ感が無く、また電波透過性にも優れた熱線遮蔽膜である。また、本発明の塗布液を用いることにより、コスト面や大面積膜の面から工業的有用性が高い。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1、比較例2の透過率を示すグラフである。

図面

【図1】

